

(4)

# FLAME-RETARDANT POLYAMIDE COMPOSITION

**Publication number:** JP8041312

**Also published as:**

**Publication date:** 1996-02-13

EP0683209 (A2)

**Inventor:** ZEREMII POORU SHIYOO;  
BARUTOROMEUSU IEE EMU  
FUAN DER

EP0683209 (A3)

**Applicant:** GEN ELECTRIC

**Classification:**

- **international:** C08K5/521; C08K5/544;  
C08L71/00; C08L71/12;  
C08L77/00; C08L77/12;  
C08L83/04; C08K5/00;  
C08L71/00; C08L77/00;  
C08L83/00; (IPC1-7): C08L71/12;  
C08K5/521; C08K5/54; C08L77/00  
- **European:** C08K5/521; C08L71/12;  
C08L77/00

**Application number:** JP19950121402 19950519

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP8041312

Abstract of corresponding document: **EP0683209**

Organic phosphorus containing compounds and polysiloxane compounds are incorporated into polymer matrices comprising polyamides and polyphenylene ether based compositions to produce polyamide compositions which unexpectedly display flame retardancy as well as high heat resistances.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-41312

(43)公開日 平成8年(1996)2月13日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 71/12	L Q P			
C 08 K 5/521	K L B			
5/54	K L B			
C 08 L 77/00	L Q V			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-121402

(71)出願人 390041542

(22)出願日 平成7年(1995)5月19日

ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
GENERAL ELECTRIC COMPANY

(31)優先権主張番号 245929

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ  
クタディ、リバーロード、1番

(32)優先日 1994年5月19日

(72)発明者 ゼレミー・ポール・ショー

(33)優先権主張国 米国(US)

オランダ国、4661、カーヴェー、ハルステ  
レン、ヤンケンベルフ 16

(31)優先権主張番号 284337

(74)代理人 弁理士 生沼 徳二 (外1名)

(32)優先日 1994年8月2日

(33)優先権主張国 米国(US)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】難燃性ポリアミド組成物

(57)【要約】

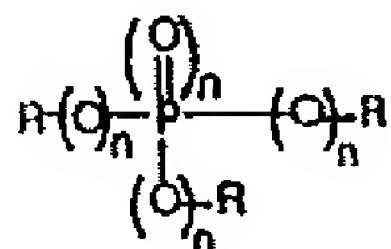
【目的】 予期しなかった難燃性を示す新規なポリアミド組成物を提供する。

【構成】 ポリアミド類とポリフェニレンエーテルとに基づくポリアミド組成物のポリマー・マトリックスの中に有機含焼化合物とポリシロキサン化合物とを配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の各成分、すなわち

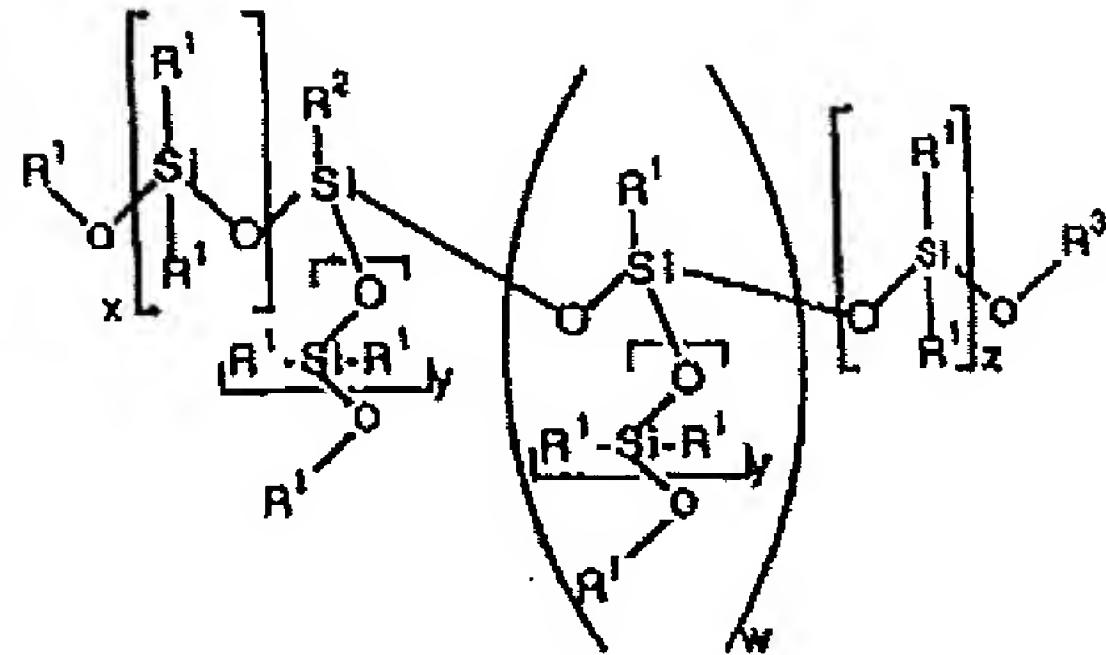
- a) ポリアミド類とポリフェニレンエーテルとを含む混合物、
- b) 有機含燐化合物、及び
- c) ポリシロキサン化合物を含む、ポリアミド組成物。

【請求項2】 上記有機含燐化合物が下記式、すなわち  
【化1】

を有し、その際この式において各nはそれぞれ独立に0又は1であり、そして各Rは、少なくとも1個のRがアリールであることを条件として、それぞれ独立にアルキル、シクロアルキル、アリール、アルキル置換されたアリール、ハロゲン置換されたアリール、アリール置換されたアルキル又はハロゲンである、請求項1のポリアミド組成物。

【請求項3】 上記ポリシロキサン化合物が下記式、すなわち

【化2】



を有し、その際この式において各R<sup>1</sup>は独立にC<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>のアルキル基であり、そしてR<sup>2</sup>は、wが0であるときにR<sup>2</sup>がN—2-(2-アミノアルキル)—3-アミノアルキルの基であることを条件として、C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>のアルキル基か、又はN-(2-アミノアルキル)-3-アミノアルキル基であり、R<sup>3</sup>は水素又はC<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>のアルキル基であり、wは0又は1であり、x及びyはそれぞれ独立に1から7までの整数であり、そしてzは0から7までの整数である、請求項1のポリアミド組成物。

【請求項4】 R<sup>2</sup>がメチル基であるか、又はN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビル基である、請求項3のポリアミド組成物。

【請求項5】 ポリアミド組成物が、このポリアミド組成物の全重量に基づいて約60重量%だけの(no more than)、ポリアミド類とポリフェニレンエーテルとを含む前記混合物を含む、請求項1のポリアミド組成物。

han)、ポリアミド類とポリフェニレンエーテルとを含む前記混合物を含む、請求項1のポリアミド組成物。

【請求項6】 ポリアミド組成物が、このポリアミド組成物の全重量に基づいて約95重量%だけの(no more than)、ポリアミドとポリフェニレンエーテルとを含む前記混合物を含む、請求項1のポリアミド組成物。

【請求項7】 ポリアミド類とポリフェニレンエーテルとを含む前記混合物が、このポリアミドとポリフェニレンエーテルとを含む混合物の全重量に基づいて約5ないし約95重量%の前者よりなる、請求項1のポリアミド組成物。

【請求項8】 前記ポリアミド組成物が、このポリアミド組成物の全重量に基づいて約15重量%だけの(no more than)前記有機含燐化合物を含む、請求項1のポリアミド組成物。

【請求項9】 前記ポリアミド組成物が、このポリアミド組成物の全重量に基づいて約10重量%だけの(no more than)前記ポリシロキサン化合物を含む、請求項1のポリアミド組成物。

20 【請求項10】 前記ポリアミド組成物が更に添加物を含む、請求項1のポリアミド組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規なポリアミド組成物に関する。より詳細には、このポリアミド組成物は有機含燐化合物とポリシロキサン化合物とを含み、そしてこれは予期しなかったことに難燃性を示す。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリエーテル類、及び／又はポリフェニレンエーテル(PPE)を含むポリマー混合物は極めて貴重な1群の熱可塑性エンジニアリング樹脂を構成する。ポリフェニレンエーテルの樹脂は、化学的、物理的及び電気的な諸性質のユニークな組み合わせによって特徴付けられる。それらは例えば、多くの溶剤に対して抵抗性があり、そして一般に高い対衝撃強度を示す。この諸性質のユニークな組み合わせの結果として、ポリフェニレンエーテルの樹脂は広範囲の産業上の用途に適している。

## 【0003】

40 【発明が解決しようとする課題】 自身の特性的な対水解安定性、寸法安定性及び誘電的特性を保ちながら高い熱変形温度を有するポリマー混合物を作り出すために種々の努力がなされてきた。特に、例えば自動車工業において高温度に曝される種々の部品に通常的に用いられるために高められた熱変形特性を有する、例えばポリアミド混合物のような非混和性の混合物が求められている。

【0004】 種々の熱可塑性樹脂や混合物が上述した有利な諸性質を有しているが、それらが難燃性を有しているならばこれは他の多くの有機ポリマー物質と同様に特

50

に望ましい。

【0005】難燃性のそれらから作られた熱可塑性樹脂及び樹脂混合物を作り出すことがますます重要になっている。そのような製造には通常、そのポリマー／混合物にハロゲン含有難燃剤添加物を加えることが用いられる。しかしながら上記の難燃剤を含む混合物は常に環境に対して優しくない。

【0006】従って本発明は、予期しないことに難燃性並びに改善された耐熱抵抗性を示す新規なポリアミド組成物を対象とするものである。

【0007】難燃性を有するポリアミド組成物の製造のために種々の努力がなされてきた。米国特許第4,866,144号にはポリフェニレンエーテル／ポリアミドの自己鎮火性の熱可塑性成型材料が開示されている。この材料は、シアヌル酸、シアヌル酸誘導体及びそれらの混合物のようなトリアシン化合物、及び好ましくは難燃剤としてメラミン及び／又はメラミンシアヌレートを含む。

【0008】他の研究者等は難燃性を改善するために種々のポリアミド混合物に注目した。ヨーロッパ特許第0436136号及び同第129825号は難燃性を高めるために、焼含有化合物を含む、ポリフェニレンエーテルとポリアミドとの混合物を記述している。

【0009】更に他の、ヨーロッパ特許第0369169号に記述されているようなものには、ポリシロキサンと、ポリアミドと、ポリフェニレンエーテルとを含む、難燃性を有するポリマー組成物が開示されている。

【0010】しかしながら本発明は上に記述したものとは異なって特許を受けることができるものであり、すなわち本発明の対象は、中でも有機含焼化合物とポリシロキサン化合物とを含む新規なポリアミド組成物であり、その際これらポリアミド組成物は予期しなかったことに、難燃性と耐熱抵抗性とを示す。

### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は予期しないことに難燃性と改善された耐熱抵抗性とを示す新規なポリアミド組成物を対象とするものである。このようなポリアミド組成物は下記の各成分、すなわち

- a) ポリアミド類とポリフェニレンエーテルとを含む混合物、
- b) 有機含焼化合物、及び
- c) ポリシロキサン化合物を含む。

【0012】本発明において難燃性とは、1.6mmでのUL-94がV-0又はV-1であることを意味し、そして改善された耐熱抵抗性とは、約150°Cよりも高いビカー値を意味し、その際ビカー値とはISO306に従い特定されるプラスチック材料軟化開始温度である。

【0013】本発明のポリアミド組成物はポリアミド類とポリフェニレンエーテルとの混合物を含むのが好まし

いが、この組成物の中に、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリルスチレンコポリマー、ステレンーアクリロニトリルーブタジエンコポリマーを含むアクリル性ポリマー類、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ブチレート類、ポリ脂肪族類、ポリカーボネート、及びポリエステル類、セルローズ、フェノール、アミノ及びエボキシの各樹脂を含むことも本発明の範囲に属する。本発明において用いられるポリフェニレンエーテル類は典型的には、2,6-キシレノール又は2,3,6-トリメチルフェノールのような、少なくとも1種類のモノヒドロキシ芳香族化合物の酸化的カプリングによって作られる。このようなカプリングには一般に種々の触媒系が使用され、それらは典型的には銅、マンガン又はコバルト化合物のような、少なくとも1種類の重金属の化合物を、通常は他の種々の物質と組み合わせて含む。

【0014】更に、本発明の実施において用いるのに適したポリフェニレンエーテルは対応するフェノール又はその誘導体の前駆体を用いる多くの方法のいずれによつて作ってもよい。それらの製造例は米国特許第3,306,874号、同第3,306,875号、同第3,257,357号、同第3,257,358号、同第3,337,501号及び同第3,787,361号に記述されており、これらは全てここに参考文献として採用される。

【0015】追加的な有用なポリフェニレンエーテルは、少なくとも1個のアミノアルキル含有末端基を有する分子を含むものである。このアミノアルキル基は典型的には水酸基に対してオルソの位置にある。このような末端基を含む生成物は、ジ-n-ブチルアミン又はジメチルアミンのような適当な第1級及び第2級アミンをその酸化的カプリング反応混合物の構成成分の1つとして用いることによって得ることができる。またしばしば存在するのは、典型的には副生物のジフェノキノンが存在する反応混合物から、中でもハロゲン化銅-第2級又は第3級アミンの系において得られる4-ヒドロキシフェニル末端基である。

【0016】本発明において用いられるポリアミド類は、例えばカルボン酸基とアミノ基との間に少なくとも2個の炭素原子を有するモノアミン-モノカルボン酸又はそのラクタムを重合するか、又は少なくとも2個の炭素原子のアミノ基を含むジアミンとジカルボン酸とを実質的に等モル割合で重合させるか、或いはまた上にあげたモノアミノカルボン酸又はそのラクタムを実質的に等モル割合のジアミン及びジカルボン酸と一緒に重合させることによって得られる。このジカルボン酸はその官能性誘導体、例えばエステル又は酸塩化物の形であることができる。

【0017】「実質的に等モル」割合（のジアミンとジカルボン酸）の語は、厳密な等モル割合と、通常的な生成ポリアミドの粘度を安定化するために包含される、

それからの僅かな偏差の両者をカバーするために用いられる。

【0018】ポリアミド類の製造に有用な上述したモノアミノモノカルボン酸又はそのラクタムの例は、アミノ基とカルボン酸基との間に2個から16個までの炭素原子を含む化合物を包含し、その際ラクタムの場合にはそれらの炭素原子が-CO-NH-の基とともに環を形成する。アミノカルボン酸及びラクタムの個々の例としてはアミノカプロン酸、ブチロラクタム、ピバロラクタム、カブロラクタム、カブリルラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム、ドテカノラクタム及び3-及び4-アミノ安息香酸があげられる。

【0019】ポリアミドを作るのに用いるのに好ましいジアミン類は直鎖状及び分歧鎖状のアルキル、アリール及びアルキルーアリールジアミン類を含む。このようなジアミン類は、例えば一般式(I)



で表されるそれらを含み、その際この式においてnは2から16までの整数であり、これらは例えばトリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、及び中でもヘキサメチレンジアミン並びにトリメチルヘキサメチレンジアミン、m-フェニレンジアミン、m-キシレンジアミン等である。

【0020】ジカルボン酸類は芳香族のもの、例えばイソフタル酸及びテレフタル酸であることができる。好ましいジカルボン酸は下記式(II)、すなわち



の酸であり、この式においてYは少なくとも2個の炭素原子を含む2価の脂肪族基を表わし、そしてこれらの酸の例は、セバチン酸、オクタデカン二酸、スペリン酸、グルタル酸、ビメリン酸及びアジピン酸である。

【0021】本発明のポリアミド組成物において使用することのできるポリアミド類(ナイロン類)の典型的な例は、例えばポリアミド4/6、同6、6/6、同1、1、12、6/3、同6/3、同6/4、同6/10及び同6、12並びにテレフタル酸及び/又はイソフタル酸と、トリメチルヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とm-キシレンジアミンとかく得られるポリアミド、アジピン酸、アゼライン酸及び2、2-ビス-(p-アミノシクロヘキシル)プロパンから得られるポリアミド、テレフタル酸及び/又はイソフタル酸及び/又はアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの組み合わせから得られる半結晶性ポリアミド類、テレフタル酸及び/又はイソフタル酸とヘキサメチレンジアミン及び2-メチルペンタメチレンジアミンとから得られる半結晶性ポリアミド類及びテレフタル酸と4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとから得られるポリアミド類を含む。上述のポリアミド類またはプレポリマー類の2又はそれ以上の混合物及び/又はコポリ

マーも、それぞれ本発明の範囲内である。好ましいポリアミドはポリアミド6、6/6、6/10および4/6、最も好ましいのはポリアミド6/6である。

【0022】本文及び特許請求の範囲において「ポリアミド」の語を用いたのは、堅牢化された、又は超堅牢ポリアミドをも包含する意味であることを理解すべきである。超堅牢ポリアミド又はより一般的に超堅牢ナイロンとして知られているものは、市販において例えばE.

I. duPont社からZytel STの商品名で入手することができるか、又は、中でもEpssteinの米国特許第4,174,358号、Novakの米国特許第4,474,927号、Rouraの米国特許第4,346,194号及びJoffrionの米国特許第4,251,644号(これらはここで参考文献として採用される)を含む多くの米国特許に従って作ることができます。これらの超堅牢ナイロンは1種以上のポリアミド類を1種以上のポリマー性又はコポリマー性のエラストマー堅牢化剤と混合することにより作られる。好適な堅牢化剤は上述した各米国特許及びCaywood,

Jr. の米国特許第3,884,882号及びSwigerの米国特許第4,147,740号に開示されており、そしてGallucci等によってJ. Appl. Polym. Sci., Vol. 27, 425-437 (1982)の「エポキシ変性したポリエチレンの製造と諸反応」に開示されている(これらはここに参考文献として採用される)。典型的にはこれらのエラストマー性ポリマー及びコポリマーは直鎖状又は分歧鎖状であることができ、また芯/外包型グラフトコポリマーを含むグラフトされたポリマー及びコポリマーであって

もよく、そして共重合によるか、又は予め形成されたポリマーの上にグラフトさせることによって、そのポリアミドマトリックスと相互作用することができるか、又はこれに固着することができる、いくつかの官能性の及び/又は活性の、あるいは高度に極性の基を有するモノマーをその中に包含させてそのポリアミド重合物の堅牢性を高めることによって特徴付けられる。

【0023】その混合物の中に相容化剤を使用することも本発明の範囲に属する。このような相容化剤は、例えば芳香族及び脂肪族化合物のテトラカルボン酸類、環状脂肪族化合物類、ジ無水物誘導体類及びハロゲン置換された無水フタル酸からなる群から選択された化合物を含む。配合相容化のより詳細な記述は米国特許第4,826,933号に見いだすことができ、その開示はここに参考文献として採用される。

【0024】ポリアミドのポリフェニレンエーテル単位に対する配合比は約95ないし約5重量%、好ましくは約70ないし約30重量%の後者に対して約5ないし約95重量%、好ましくは約30ないし約70重量%の前者である。

【0025】本発明において用いる混合物の製造方法は

特に制限されず、そして種々の通常的な方法が満足に用いられる。しかしながら一般的には溶融混合法が望ましい。溶融混合に要する時間及び温度は特に制限されず、そしてそれらはその物質の組成に従って適正に決定することができる。温度はポリフェニレンエーテルのポリアミドに対する配合比とともに若干変化するが、一般には270ないし350°Cの範囲内である。混合のためには長時間及び/又は高い剪断率が望ましいけれども、樹脂組成物の汚染が進行する。従って時間はこのような点を考慮して決定すべきである。

【0026】溶融した粘性物質を取扱うことができるかぎり、いかなる溶融混合法を用いてもよい。この方法はバッチ式の形、又は連続式の形で適用することができる。特別には、押出し機、パンバリミキサ、ローラミキサ、ニーダ等を使用することができる。

【0027】その配合段階において、ポリフェニレンエーテル及びポリアミドの一方又は両方と相容性のあるエラストマー性衝撃改質剤を包含することは本発明の範囲に属する。

【0028】ポリフェニレンエーテル/ポリアミドの混合物のための種々の衝撃改質剤は当業界においてよく知られている。それらは典型的には、オレフィン類、ビニル芳香族モノマー類、アクリル及びアルキルアクリル酸並びにそれらのエステル誘導体及び共役ジエン類よりなる群から選ばれる1つ以上のモノマーより導かれる。特に好ましい衝撃改質剤は、室温において弾性を示す天然及び合成のポリマー物質を含むゴム状の高分子量物質である。それらはホモポリマー類と、ランダム共重合、ブロック共重合、ラジアルブロック共重合、グラフト共重合及び芯/外包共重合した物質を含むコポリマー類との両方、及びそれらの組合わせを含む。

【0029】特に有用な群の衝撃改質剤はアルケニル芳香族化合物及びジエン化合物のAB(ジブロック)及びABA(トリブロック)共重合物及び芯/外包グラフト共重合物を含み、中でもスチレンプロックとブタジエン又はイソブレンのブロックとを含むものである。共役ジエンのブロックは部分的に、又は完全に水素化できることができる、従ってそれらはエチレン-プロピレンブロック等と表わすことができ、そしてオレフィンブロック共重合物のそれと似た性質を有する。この型のトリブロック共重合物の例は、ポリスチレン/ポリブタジエン/ポリスチレン(SBS)、水素化ポリスチレン/ポリブタジエン/ポリスチレン(SEBS)、ポリスチレン/ポリイソブレン/ポリスチレン(SIS)、ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)/ポリブタジエン/ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)及びポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)/ポリイソブレン/ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)である。特に好ましいトリブロック共重合物は市販においてShell社よりCARIFLEX(登録商標)、KRATON D(登録商標)及びKRATON G(登録商標)とし

て入手できる。

【0030】同様に衝撃改質剤として好適なものは、金属イオンで全体的に、又は部分的に中和されていてよいイオノマー樹脂類及び芯/外包型の種々のグラフト共重合物である。後者は一般に主として共役のジエン又は架橋化したアクリレートのゴム状芯と、その上に重合させた、モノアルケニル芳香族モノマー及び/又はアクリルモノマーだけから、あるいは他のビニルモノマー類と組み合わせて導かれた1つ以上の外包部とを有する。使用された樹脂の内部に入り組んだ網状組織が芯と外包との間の界面を特徴付けるようなコポリマー類、例えばGeneral Electric Co.より入手でき、そして米国特許第3,944,631号に記述されているようなものが含まれる。

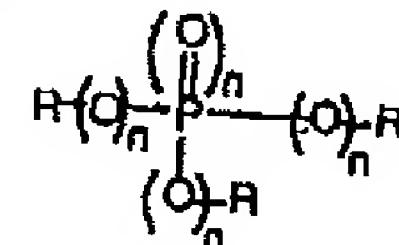
【0031】他の衝撃改質剤は、いくつかの極性基又は活性官能基を有する単位の含まれた上述の型のもの、並びに例えばThiokolゴム、ポリサルファイトゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム(例えばポリプロピレンオキサイド)、エビクロロヒドリンゴム、エチレン-プロピレンゴム、種々の熱可塑性ポリエステルエラストマー、及び熱可塑性エーテル-エステルエラストマーのような種々のポリマー類を含む。

【0032】追加的に、このポリアミドとポリフェニレンエーテルとの混合物は、更に例えば官能性化したポリフェニレンエーテル類、ポリカルボン酸類、種々のエステル基、エポキシ基、無水物基、ゴム類あるいはこの混合物の性質を改善するために用いられる他のいずれかの通常的な基や部分を含むことができる。

【0033】本発明において使用することのできる有機含焼化物は、ポリアミド類と反応し、又は反応しないものを含めて、難燃性を高めるのに典型的に用いられるいずれかのものである。1つの例は、下記式(I-I)、すなわち

【0034】

【化3】



III

を有する市販において入手できる芳香族含焼化物であり、その際この式においてnは独立に0又は1であり、そして各Rは、少なくとも1個のRがアリールであることを条件として、独立にアルキル、シクロアルキル、アリール、アルキル置換アリール、ハロゲン置換アリール、アリール置換アルキル及びハロゲンである。

【0035】式(I-I)で表される含焼化物の代表的な例は、燐酸フェニルビスドデシル、燐酸フェニルビスネオベンチル、燐酸フェニルーピス(3,5,5'-トリメチルヘキシル)、燐酸エチルジフェニル、燐酸-

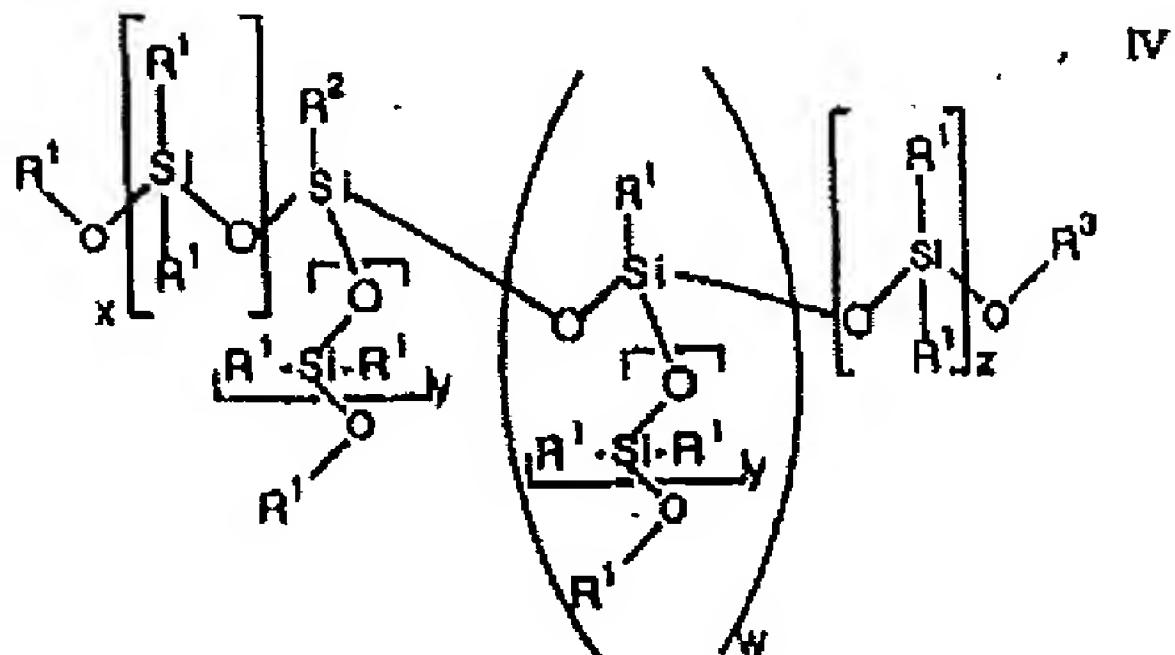
2-エチル-ヘキシリジ(p-トリル)、燐酸ビス(2-エチルヘキシリ) p-トリル、燐酸トリトリル、燐酸ビス-(4-エチルヘキシリ) フェニル、燐酸トリー(ノニルフェニル)、燐酸ジ(ドデシル) p-トリル、燐酸トリクレジル、燐酸トリフェニル、燐酸ジブチルフェニル、燐酸2-クロロエチルジフェニル、燐酸p-トリルビス-(2,5,5'-トリメチルヘキシリ)、燐酸2-エチルヘキシリジフェニル等を含む。

【0036】本発明において使用することのできる有機含燐化合物の追加的な例は、米国特許第4,866,144号に記述されているそれらを含み、その開示はここに参考文献として採用される。

【0037】本発明において用いられる好ましいポリシロキサン化合物は市販で入手でき、そして下記式(I V)、すなわち

【0038】

【化4】

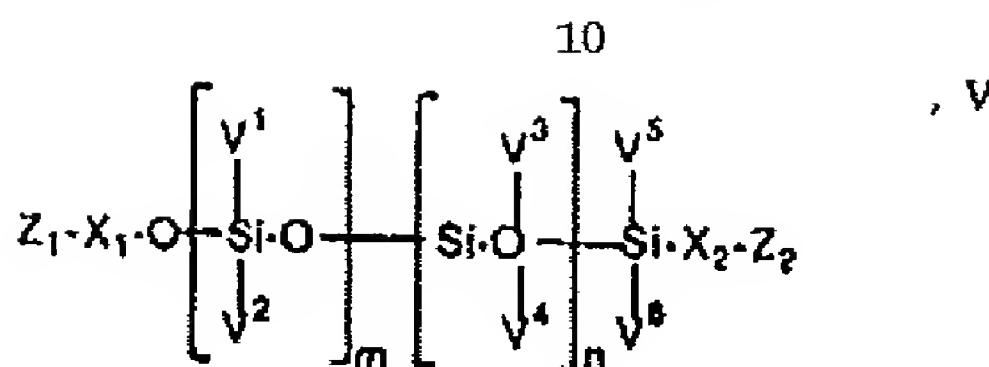


で表わされ、その際この式において各R<sup>1</sup>はそれぞれ独立にC<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>のアルキル基、好ましくはメチル基であり、そしてR<sup>2</sup>は、wが1であるときにR<sup>2</sup>がC<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>のアルキル基であって、wが0のときにN-(2-アミノアルキル)-3-アミノアルキル基であることを条件として、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>のアルキル基であるか、又はN-(2-アミノアルキル)-3-アミノアルキル基のような第1級又は第2級のアミノ基である。R<sup>2</sup>がメチル基であるか、又はN-(2-アミノエチル)-3-アミノブロビル基であるのがしばしば好ましい。R<sup>3</sup>は水素又はC<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>のアルキル基、好ましくはメチル基である。wは0又は1であり、x及びyはそれぞれ独立に1から7までの整数であり、そしてzは0から7までの整数である。式(IV)で表される化合物のいかなる組合せも使用できることが指摘される。

【0039】下記式(V)、すなわち

【0040】

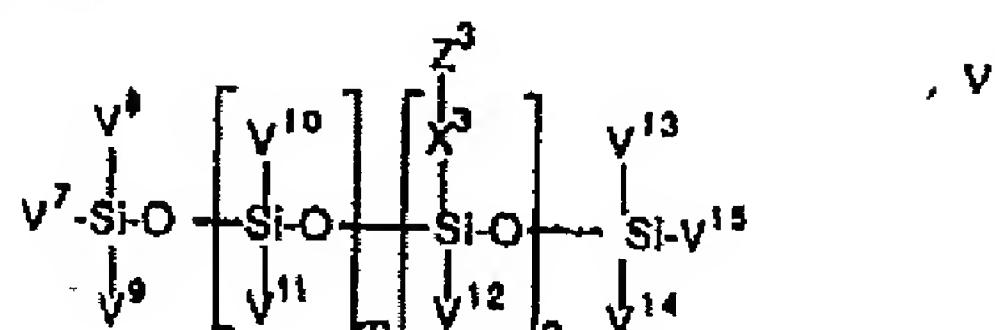
【化5】



及び下記式(VI)、すなわち

【0041】

【化6】



で表されるポリシロキサンを使用することも本発明の範囲に属し、これらの式においてm+nは5ないし200の値を有し、V<sup>1</sup>ないしV<sup>15</sup>はそれぞれ互いに独立に水素原子又は1ないし12個の炭素原子を有する下記の群、すなわちそれぞれハロゲン化されていることのできるアルキル、アルコキシ、アルケニル、アリール、アラルキル及びアルキルアリールの群から選ばれる1つを表わし、X、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>及びX<sub>3</sub>はそれぞれ互いに独立に、アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、アラルキレン及びアルキルアリーレンの群から選ばれる1つを表わし、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>及びZ<sub>3</sub>はそれぞれ、下記の群、すなわち-NV<sup>16</sup>V<sup>17</sup>、-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-NV<sup>16</sup>V<sup>17</sup>(但しV<sup>16</sup>及びV<sup>17</sup>は互いに独立に水素原子又は1ないし12個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、qは1ないし10の値を有する)、脂肪族又は環状脂肪族のエポキシド、カルボン酸基又はカルボン酸無水物基の群から選ばれる1つをあらわし、そしてZ<sub>1</sub>又はZ<sub>2</sub>は水素原子を表わすが、その際式(V)の化合物は同時にアミノ基とエポキシド基とを、又は同時にアミノ基とカルボキシル基とを、あるいは同時にエポキシド基とカルボン酸基又はカルボン酸無水物基とを含むことはできない。

【0042】本発明のポリアミド組成物はその組成物の全重量に基づいて約60重量%だけの(no more than)ポリフェニレンエーテル-ポリアミド混合物(PPE-PA)を含み、好ましくは約95重量%だけのPPE-PAを含む。更に、本発明のポリアミド組成物はしばしばその組成物の全重量に基づいて約5重量%だけの含燐化合物を含み、そして好ましくは約15重量%だけの含燐化合物を含み、またこの組成物の全重量に基づいて約10重量%だけのポリシロキサン化合物を含み、そして好ましくは約5重量%だけのポリシロキサン化合物を含む。

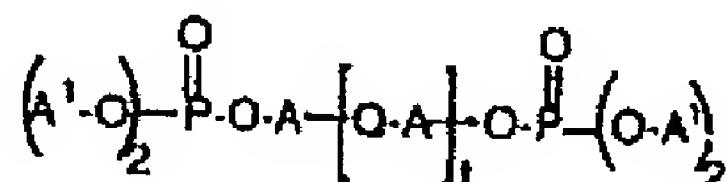
【0043】本発明のポリアミド組成物は充填材、追加的難燃剤(例えばトリビペリジンホスフィンオキサイドと水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウム)、顔

料、染料、安定化剤、帶電防止剤、結晶化助剤、離型剤等のような、通常的な諸成分並びに、以上に記述していない樹脂性成分を含むことができることも指摘される。本発明において難燃性を高めるために用いることのできる他の添加物は、トリアリールホスフィンオキサイド及び芳香族ビロ磷酸エステルを含む。トリアリールホスフィンオキサイドの代表的例は、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリトリルホスフィンオキサイド、トリノニルホスフィンオキサイド及びトリナフチルホスフィンオキサイドを含む。トリフェニルホスフィンオキサイドがしばしば好ましい。本発明において使用することのできる芳香族ビロ磷酸エステルは下記式、すなわち

【0044】

【化7】

VII



を有するが、この式においてそれぞれのA及び $\text{A}^1$ は独立に、置換され、又は置換されていない脂肪族、環状脂肪族又は芳香族の残基であり、Qは各Aの中の炭素どうしを結合している共有結合、あるいは $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、S、 $\text{SO}_2$ 、CO、O及びN=Nよりなる群から選ばれた架橋基であり、そしてnは0から4までの整数である。

【0045】本発明において使用することのできる、難燃性を高めるための追加的な添加物はIA族の元素の硫酸塩、中でも硫酸カルシウム及び硫酸バリウム及びIB族の元素の硼酸塩、中でも硼酸亜鉛を含む。メラミン<sup>30</sup>

\*ンシアヌレートも使用できるけれども、これは必要ではない。

## 【0046】

【実施例】以下の例は本発明の難燃性ポリアミド組成物の製造を説明し、支援するものである。生成物の分子構造はプロトン及び炭素<sup>13</sup>の核磁気共鳴分光学によって確認できる。

## 例

8.8 gのポリフェニレンエーテル/ナイロン6/6配合物(60/40)、2 gの、式(VI)で表されるポリシロキサン[w=0、x、y、z=5、R<sup>1</sup>=メチル基、R<sup>2</sup>=N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基/w=0、x、y、z=5、R<sup>1</sup>=メチル基、R<sup>2</sup>=メチル基/w=0、z=0、y=5、R<sup>1</sup>=メチル基、R<sup>2</sup>=メチル基、R<sup>3</sup>=水素/w=1、x、y、z=5、R<sup>1</sup>=メチル基、R<sup>2</sup>=メチル基(2/3/2/1の混合物)]、及び10 gの磷酸トリフェニルをタンブルミキサで混合し、290°Cにおいて押し出すことによって難燃性ポリアミド組成物の粒状物を作った。この粒状物を次に300°Cに加熱し、そしてモールド成型して1.6 mm UL棒体を形成させた。

【0047】本発明のポリアミド組成物の予期されなかった新しい優れた諸性質を示すために下記の表のデータが集められている。この新しい予期しなかった結果はこの組成物の中の磷酸エステル化合物及びポリシロキサン化合物の相乗効果の結果である。ここで、種々の添加物を用いた場合にポリフェニレンエーテル/ポリアミド配合物の重量%は減少することも指摘される。

## 【0048】

表1

テスト番号	磷酸エストル	ポリシロキサン	難燃性	ビカーディ(℃)
1 <sup>a)</sup>	なし	なし	不合格	216
2	あり	なし	不合格	155
3	なし	あり	不合格	216
4	あり	あり	V-1 <sup>b)</sup>	150
5 <sup>c)</sup>	あり	なし	V-2 <sup>d)</sup>	152

a) : PPO/PA = 60/40 (コントロール)

b) : UL 94が1.6 mmにおいてV-1

c) : ビカーディB120 (ISO 306) 50 N及び120°C/hr

d) : UL 94が1.6 mmにおいてV-2

e) : メラミンシアヌレート6重量%を含み、PPO/PA = 60/40の配合

フロントページの続き

(72)発明者 バルトロメウス・イエー・エム・ファン・  
デル・ポエル  
オランダ国、4691、エルヘー、トーレン、  
ヨンクヘル・ファン・フレーデンブルフ  
ラーン 6